

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

July 28, 2003

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/409,164

FILING DATE: September 09, 2002

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



N. Williams
N. WILLIAMS
Certifying Officer

9-10-02 09/09/02 17/PR

PTO/SB/16 (10-01)

Approved for use through 10/31/2002 OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

Express Mail Label No. EV 822429615 US

INVENTOR(S)

Given Name (First and middle, if any)	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)
Cedric	GEFFROY	1 impasse de la Vilette, 86000 Poitiers, France

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheets attached hereto**TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)****FORMULATION POUR LE RINCAGE DES TEXTILES**

Direct all correspondence to:

CORRESPONDENCE ADDRESS☐ Customer Number

Type Customer Number Here

Place Customer Number Bar Code
Label Here

OR

☒ Firm or Individual Name**RHODIA INC. - Attention to John D. WOOD**

Address

259 Prospect Plains Road, Bldg N-2

Address

CN 7500

City

CRANBURY

State

NEW JERSEY

ZIP

08512

Country

USA

Telephone

(609) 860 4192

Fax

(609) 860 0503**ENCLOSED APPLICATION PARTS (Check all that apply)**☒ Specification Number of pages **49**☐ CD(s) Number☐ Drawing(s) Number of sheets☐ Other (specify):☐ Application data Sheet. See 37 CFR 1.76**METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**☐ Applicant claims small entity status See 37 CFR 1.27.

Filing Fee Amount (\$)

☐ A check or money order is enclosed to cover the filing fees☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees
or credit any overpayment to Deposit Account Number:**11-1871****\$160.00**☐ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the
United States Government☒ No☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____

Respectfully Submitted

Date **September 9, 2002**

SIGNATURE

REGISTRATION NO.
(if appropriate)**31,146**

TYPED or PRINTED NAME

John D. WOOD

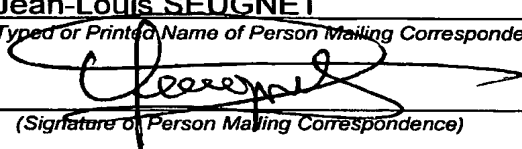
TELEPHONE

(609) 860 4192

Docket Number.

RN02125**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

This collection of information is required by 37 CFR 1.51. The information is used by the public to file (and by the PTO to process) a provisional application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 8 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the complete provisional application to the PTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C. 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Box Provisional Application, Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

CERTIFICATE OF MAILING BY "EXPRESS MAIL" (37 CFR 1.10) Applicant(s) : Cedric GEFROY			Docket No. RN02125
Serial No. To be assigned	Filing Date To be assigned	Examiner N/A	Group Art Unit N/A
Invention: FORMULATION POUR LE RINCAGE DES TEXTILES			
I hereby certify that this Provisional Application for Patent cover sheet (1 page), and Specification (49 pages)			
<p align="center"><i>(Identify type of correspondence)</i></p> <p>is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 in an envelope addressed to: BOX PROVISIONAL PATENT APPLICATION, Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on <u>September 09 , 2002.</u></p> <p align="center"><i>(Date)</i></p> <p align="center">Jean-Louis SEUGNET <i>(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)</i></p> <p align="center"> <i>(Signature of Person Mailing Correspondence)</i></p> <p align="center">EL 822429615 US <i>("Express Mail" Mailing Label Number)</i></p> <p align="center">Note: Each Paper must have its own certificate of mailing.</p>			

. sous forme solide obtenue par séchage de ladite dispersion.

* la matière active (A)

- La formulation selon l'invention est destinée à être mise en œuvre aussi bien pour réaliser une opération de rinçage en machine à laver, qu'une opération de rinçage à la main.

30 Cette opération est réalisée habituellement à un pH pouvant aller de 5,5 à 8 (pH de l'eau du circuit d'alimentation) ; elle se déroule le plus souvent à température ambiante.

Dans une opération conventionnelle de lavage du linge, la formulation de rinçage est mise en œuvre au dernier rinçage.

35 Un dispersion de particules est considérée comme stable, si aucune sédimentation, séparation de phases ou évolution de turbidité n'est constatée dans le temps. Cette dispersion se déstabilise lorsque les particules s'aggrègent entre elles.

Selon l'invention, la matière active (A) est considérée comme déstabilisée dans le milieu de rinçage (MR) comprenant l'agent vecteur (V), lorsque la taille des objets de la dispersion est au moins de deux fois supérieure à celle des des mêmes objets en l'absence d'agent vecteur (V).

5 Selon l'invention, la matière active (A) est en un matériau organique ou organosilicique, liquide ou solide, sous forme particulaire, insoluble dans le milieu (MAV), présente dans le milieu (MAV) une charge globale cationique ou nulle, reste insoluble dans le milieu de rinçage (MR).

10 Selon l'invention, le matériau constituant de la matière active (A) est considéré comme insoluble lorsque moins de 15%, de préférence moins de 10 % de son poids est soluble dans le milieu (MAV) et le milieu de rinçage (MR).

Ledit matériau constituant de la matière active (A) est sous forme liquide ou solide particulaire.

15 D'une manière préférentielle il est sous forme d'une huile ou d'un solide fusible (une cire par xemple).

Lesdites particules peuvent présenter un diamètre moyen allant de 10nm à 200µm, de préférence de 10nm à 5µm et plus préférentiellement de 10nm à 2000nm.

20 Le diamètre desdites particules peuvent être déterminé de manière bien connue par diffusion de la lumière, par diffraction laser ou par technique microscopique.

25 Parmi les matériaux pouvant constituer la matière active (A), on peut mentionner notamment ceux ayant une action lubrifiante, susceptibles d'apporter aux articles en fibre textiles des propriétés de lubrification, pouvant se traduire par l'apport de bénéfices comme de la douceur, de l'antifroissage, de l'aide au repassage, de la résistance à l'abrasion, de l'antisalissure...

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, ledit matériau constituant de la matière active (A), est un matériau organosilicique.

30 Il s'agit en particulier d'une huile, d'une cire ou d'une résine en polyorganosiloxane linéaire, cyclique, ramifié ou réticulé.

Ledit polyorganosiloxane présente de préférence une viscosité dynamique mesurée à 25°C et au taux de cisaillement de 0,01Hz pour une contrainte de 1500 Pa (effectuées sur un Carrimed ® de type CSL2-500) comprise entre 10⁴ et 10⁹ cP.

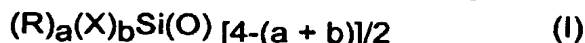
35 Selon l'invention, il s'agit :

- d'un polyorganosiloxane non-ionique
- d'un polyorganosiloxan présentant au moins une fonction cationique ou potentiellement cationique dans le milieu (MAV)

- d'un polyorganosiloxane amphotère présentant au moins une fonction cationique ou potentiellement cationique dans le milieu (MAV) et au moins une fonction neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage (MR)
- 5 • d'un polyorganosiloxane présentant au moins une fonction neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage (MR).

A titre d'exemples de polyorganosiloxanes, on peut mentionner

- 10 ➤ les polyorganosiloxanes linéaires, cycliques ou réticulés formés de motifs organosiloxanes non-ioniques de formule générale



formule dans laquelle

- les symboles R sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, aryle, phényle notamment ;
- 15 - les symboles X sont identiques ou différents et représentent un groupement hydroxyle, un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone ;
- 20 - a est égal à 0, 1, 2 ou 3
- b est égal à 0, 1, 2 ou 3
- a+b est égal à 0, 1, 2 ou 3

D'une manière préférentielle, ledit polyorganosiloxane est au moins substantiellement linéaire, et tout préférentiellement linéaire.

A titre d'exemple, on peut citer notamment les huiles α - ω bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes, les huiles α - ω bis (triméthyl) polydiméthylsiloxanes, polydiméthylsiloxanes cycliques, les polyméthylphénylsiloxanes.

30

- les polyorganosiloxanes linéaires, cycliques ou réticulés comprenant, par mole, au moins un motif organosiloxane ionique ou non-ionique de formule générale



35 formule dans laquelle

- les symboles R sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, aryle, phényle notamment ;

- les symboles X sont identiques ou différents et représentent un groupement hydroxyle, un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone ;
 - 5 - les symboles B sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné aliphatique et/ou aromatique et/ou cyclique contenant jusqu'à 30 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène et/ou d'azote et/ou de soufre, éventuellement porteur d'une ou plusieurs fonctions éther, ester, thiol, hydroxyl, amine
 - 10 éventuellement quaternisée, carboxylate, le symbole B étant lié au silicium de préférence par l'intermédiaire d'une liaison Si-C- ;
 - a est égal à 0, 1, ou 2
 - b est égal à 0, 1 ou 2
 - c est égal à 1 ou 2
 - 15 - a+b+c est égal à 1, 2 ou 3
- Les motifs organosiloxanes autres, présents à côté de ceux de formule (II), sont de préférence non-ioniques et de formule (I) ci-dessus.
- Des motifs organosiloxanes présentant une ou des fonctions anioniques fortes, du type sulfonate, phosphonate, peuvent également être présents,
- 20 lorsque les motifs de formule (II) sont cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu (MAV). Ils sont toutefois présents en nombre limité, afin que ledit polyorganosiloxane présente dans le milieu (MAV) une charge globale cationique ou nulle.

A titre d'exemple de substituants répondant au symbole (B) dans la formule (II)

- 25 ci-dessus, on peut mentionner

- les groupements polyéthers de formule

$$-(CH_2)_n-(OC_2H_4)_m-(OC_3H_6)_p-OR',$$
 où n est égal à 2 ou 3, m et p vont chacun de 0 à 30 et R' représente un reste alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence e 1 à 4 atomes de carbone.
- 30
- les groupes amino primaires, secondaires, tertiaires ou quaternisés, tels que ceux de formule

$$-R^1-N(R^2)(R^3)$$
 où
- 35

* le symbole R^1 représente un groupe alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène,

* les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents représentent

5 . H,

. un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,

10 . un groupe amino alkyle, de préférence primaire, dont le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène,

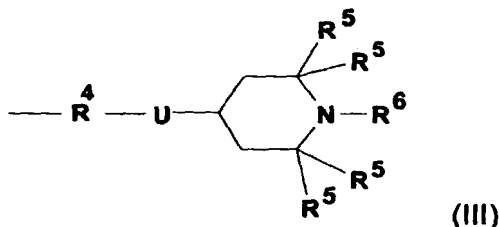
ledit groupe amino étant éventuellement quaternisé, par exemple par un acide halohydrique ou un halogénure d'alkyle ou d'aryle.

On peut notamment mentionner ceux de formules

15 $-(CH_2)_3 NH_2$ $-(CH_2)_3 NH_3^+ X^-$
 $-(CH_2)_3 N(CH_3)_2$ $-(CH_2)_3 N^+(CH_3)_2 (C_{18}H_{37}) X^-$
 $-(CH_2)_3 NHCH_2CH_2NH_2$ $-(CH_2)_3 N(CH_2CH_2OH)_2$
 $-(CH_2)_3 N(CH_2CH_2NH_2)_2$

20 D'une manière préférentielle, les polyorganosiloxanes porteurs de fonctions amino, présentent dans leur chaîne, pour 100 atomes de silicium total, de 0,1 à 50, de préférence de 0,3 à 10, tout particulièrement de 0,5 à 5 atomes de silicium aminofonctionnalisés.

- les groupes pipéridinyles stériquement encombrés de formule III



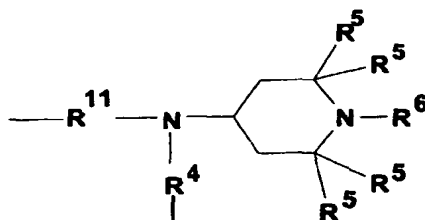
où

* R^4 est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :

- ♦ les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;
- ♦ les radicaux alkylène-carbonyl dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;

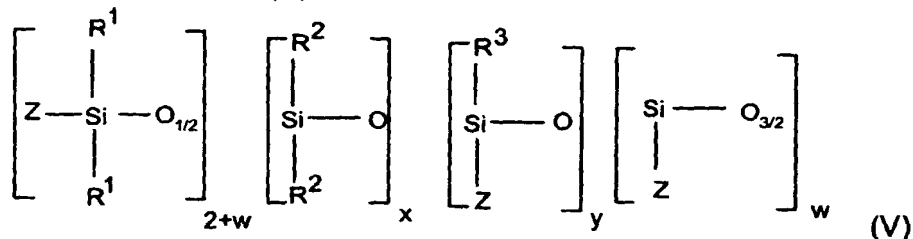
30

- 5 ♦ les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclo-hexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;
- ♦ les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
- 10 ♦ les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;
- ♦ les radicaux de formule $-R^7 - COO - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment;
- 15 ♦ les radicaux de formule $-R^8 - O - R^9 - O - CO - R^8$ dans laquelle les radicaux R^8 et R^9 identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^9 est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
- 20 ♦ U représente -O- ou $-NR^{10}-$, R^{10} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :



- 25 dans laquelle R^4 a la signification indiquée précédemment, R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-après et R^{11} représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R^{11}) étant relié à l'atome de $-NR^{10}-$, l'autre (celui de R^4) étant relié à un atome de silicium;
- 30

Tout préférentiellement, ledit polyorganosiloxane à fonction aminé stériquement encombrée est un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel de formule (V):



5 dans laquelle :

- (1) les symboles Z, identiques ou différents, représentent R¹ ci-dessous et/ou B;
- (2) les symboles R¹, R² et R³, identiques et/ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence un radical hydroxy, un radical éthoxy, un radical méthoxy ou un radical méthyle;
- (3) les symboles B, groupements fonctionnels identiques et/ou différents, représentent un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s) choisi parmi ceux mentionnés ci-dessus ; et
- (4) - le nombre de motifs n Si sans groupement B va de 10 à 450, de préférence de 50 à 250 ;
- 20 - le nombre de motifs n Si avec un groupement B va de 1 à 5, de préférence de 1 à 3 ;
- $0 \leq w \leq 10$ et $8 < y < 448$.

De manière toute préférentielle, ledit polyorganosiloxane est linéaire.

25 Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, ledit matériau constituant de la matière active (A), est un matériau organique.

A titre d'exemple, on peut mentionner

- les mono-, di- ou triglycérides d'acide carboxyliques en C₁-C₃₀ ou leurs mélanges, comme les huiles végétales (huile de colza, de ricin, de tournesol, de colza érucique, de lin ...)
- 30 - les sucroesters, les sucroglycérides

- les alcoolesters en C_1-C_{30} d'acides carboxyliques en C_1-C_{30} ou dicarboxyliques en C_2-C_{30} ,
- les éthylène ou propylène glycol monoesters ou diesters d'acides carboxyliques en C_1-C_{30}
- 5 - les propylèneglycols d'alkyléther en C_4-C_{20}
- les di C_8-C_{30} alkylethers
- les cires organiques comprenant des chaînes alkyles contenant de 4 à 40 atomes de carbone. Parmi les cires, on peut mentionner notamment :
 - les cires animales (cire d'abeille, lanoline, huile de baleine)
 - 10 • les cires végétales (cire de carnauba, de candellila, de canne à sucre, le jojoba)
 - les cires minérales fossiles (montane, ozokérite, cire d'Utah)
 - les cires hydrocarbonées comprenant de 4 à 35 atomes de carbone (huiles minérales, paraffines, cires microcristallines)
 - 15 • les cires synthétiques comme les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), la stérone, la carbowax.

Selon l'invention, la matière active (A) est mise en dispersion stable dans le milieu (MAV) à l'aide d'un agent tensioactif (TAC).

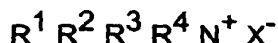
Ledit agent tensioactif (TAC) peut être un agent tensioactif non-ionique et/ou
 20 un agent tensioactif cationique lorsque le matériau constituant de la matière active (A) est intrinsèquement cationique ou intrinsèquement potentiellement cationique dans le milieu (MAV).

Ledit agent tensioactif (TAC) est un agent tensioactif cationique ou un mélange d'agent tensioactif cationique et d'agent tensioactif non-ionique
 25 lorsque ledit matériau constituant de la matière active (A) n'est pas chargé ou présente une charge nulle ; la quantité d'agent tensioactif non-ionique représentant moins de 70% du poids de l'ensemble des agents tensioactifs (TAC).

Pour une bonne réalisation de l'invention, le rapport masse de polymère
 30 constituant de la matière active (A) / masse d'agent tensioactif (TAC) va de 0,01 à 10, de préférence de 0,01 à 1.

Les charges cationiques, engendrées par les éventuelles fonctions cationiques ou potentiellement cationiques de la matière active (A) et par le ou les agents tensioactifs cationiques, à la surface de la matière active active (A)
 35 en dispersion dans le milieu (MAV), sont telles que le potentiel zéta de la matière active en dispersion dans (MAV) soit de 0 à +50 mV, de préférence de +10 à +40 mV.

Parmi les agents tensioactifs cationiques, on peut citer notamment les sels d'ammonium quaternaires de formule



5 où

. R^1 , R^2 et R^3 , semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué par une plusieurs fonction(s) hydroxyle(s), ou peuvent former ensemble avec l'atome d'azote N^+ au moins un cycle

10 aromatique ou hétérocyclique

. R^4 représente un groupe alkyle ou alkényle en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₂-C₂₂, un groupe aryle ou benzyle, et

. X^- est un anion solubilisant tel que halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou alkylsulfate (méthylsulfate), carboxylate (acétate,

15 propionate, benzoate), alkyl ou arylsulfonate.

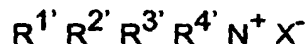
On peut mentionner en particulier les bromures de dodécyltriméthylammonium, de tétradécyltriméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, le chlorure de stéaryl pyridinium, le RHODQUAT ® TFR et le RHODAMINE ® C15 commercialisés par RHODIA, le chlorure de

20 cétyltriméthylammonium (Dehyquart ACA et/ou AOR de Cognis), le chlorure de cocobis(2-hydroxyéthyl)éthylammonium (Ethoquad C12 de Akso Nobel).

Peuvent également être cités d'autres agents tensioactifs cationiques ayant des propriétés adoucissantes, comme :

- les sels d'ammonium quaternaires de formule

25



où

. $R^{1'}$ et $R^{2'}$, semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué par une plusieurs fonction(s) hydroxyle(s),

30 ou peuvent former ensemble avec l'atome d'azote N^+ un cycle hétérocyclique

. $R^{3'}$ et $R^{4'}$ représentent un groupe alkyle ou alkényle en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₂, un groupe aryle ou benzyle, et

. X^- est un anion tel que halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou alkylsulfate (méthylsulfate), carboxylate (acétate, propionate, benzoate), alkyl ou arylsulfonate.

On peut mentionner en particulier : les chlorures de dialkyldiméthyl ammonium comme le ditallow diméthyl ammonium chlorure ou méthylsulfate ..., les chlorures d'alkylbenzyl diméthyl ammonium.

- les sels de C₁₀-C₂₅alkylimidazolium comme les méthylsulfates de C₁₀-C₂₅alkylimidazolinium

10

- les sels de polyamines substituées comme le N-tallow-N,N',N',tri-éthanol-1,3-propylènediamine dichlorure ou diméthylsulfate, N-tallow-N,N,N',N',N'-pentaméthyl-1,3-propylène diamine dichlorure

Parmi les agents tensioactifs non-ioniques, on peut citer des les dérivés polyoxyalkylénés comme

15

- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

20

Le milieu de dispersion (MAV) de la matière active (A) est un milieu polaire aqueux ou hydroalcoolique.

25

Parmi les alcools pouvant être présents, on peut mentionner l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, le butoxy-éthanol ...

Ces alcools peuvent représenter jusqu'à 70% % du volume de milieu (MAV)

D'une manière préférentielle, le milieu (MAV) est de l'eau.

30

Le milieu peut être amené au pH désiré de 2 à 5 par addition d'un acide, comme l'acide chlorhydrique, l'acide citrique, l'acide phosphorique, l'acide benzoïque ...

35

La formulation de rinçage (F) faisant l'objet de l'invention, comprend un agent vecteur (V) susceptible d'amener la matière active (A) vers la surface des articles en fibres textiles lors de l'opération de rinçage.

Selon l'invention, ledit agent vecteur (V),

- est en un polymère organique soluble ou dispersable dans le milieu (MAV) et dans le milieu de rinçage (MR)

- présente dans le milieu (MAV) une charge ionique globale nulle ou cationique
- est capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage (MR) des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active (A) dans le milieu de rinçage (MR).

Ledit polymère organique constituant de l'agent vecteur (V) peut être tout polymère soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique de pH compris entre 2 et 8, comprenant au moins une unité neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique (HA) dans le milieu de rinçage (MR).

Ils peuvent en outre comprendre au moins une unité cationique ou potentiellement cationique (HC) dans le milieu (MAV) et/ou au moins une unité non-ionique hydrophile ou hydrophobe

Le terme « dispersable » signifie que l'agent vecteur (V) ne forme pas de précipité macroscopique en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

D'une manière préférentielle, le polymère constituant de l'agent vecteur (V) est un copolymère comprenant :

- . au moins une unité hydrophile neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique (HA) dans le milieu de rinçage (MR) et
- . au moins une unité hydrophile cationique ou potentiellement cationique (HC) dans le milieu (MAV)
- . et éventuellement au moins une unité non-ionique hydrophile ou hydrophobe.

Le polymère constituant de l'agent vecteur (V) peut éventuellement contenir des unités anioniques (dont le premier pKa est inférieur à 3), mais ce en quantité très faible, par exemple en quantité très inférieure à 5% en poids par rapport à l'ensemble des unités.

Les quantités relatives des différentes unités du polymère constituant de l'agent vecteur (V) sont telles que, dans le milieu (MAV), la charge globale du polymère ou copolymère soit nulle ou cationique.

Les quantités relatives de polymère agent vecteur (V), d'agent tensioactif cationique (TAC) et de matériau constituant de la matière active (A), sont telles qu'au cours de l'opération de rinçage, le nombre de charges anioniques développées dans le milieu de rinçage (MR) par le polymère agent vecteur (V) soit suffisant pour déstabiliser la matière active (A) dans le milieu de rinçage (MR), notamment par attraction électrostatique avec les charges de surface de la matière active (A) dans le milieu (MR).

et éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé non-ionique hydrophile ou hydrophobe, hydrophile de préférence.

Les quantités relatives de monomères dont dérive (V) sont telles que dans le milieu (MAV), la charge globale du copolymère (V) soit nulle ou cationique.

La masse molaire moyenne dudit polymère ou copolymère (V) dérivé d'un ou de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés (mesurée par chromatographie de perméation de gel (GPC) aqueuse et exprimée en équivalents polyoxyéthylène) est supérieure à 5000 g/mol, généralement de l'ordre de 20000 à 500 000 g/mol.

Comme exemples de monomère α - β monoéthyléniquement insaturé hydrophile neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique (HA) dans le milieu de rinçage (MR), on peut citer

- les monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles
- les monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertiobutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.

Comme exemples de monomère α - β monoéthyléniquement insaturé hydrophile cationique ou potentiellement cationique (HC) dans le milieu (MAV), on peut citer

- les monomères ammoniumacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;
- le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;

- les monomères N,N-dialkyldiallylaminés comme le chlorure de N,N-diméthylallylammmonium (DADMAC) ;
 - les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammmonium (DIQUAT) ...
 - les monomères carboxybétaïnes
 - les N,N(dialkylamino ω alkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
 - les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthylméthacrylate (DMAM), le 3(diméthyl amino)propylméthacrylate, le 2(tertobutylamino)éthylméthacrylate, le 2(dipentylamino)éthylméthacrylate, le 2(diéthylamino)éthylméthacrylate
 - des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique.
- Comme exemples de monomères α - β monoéthyléniquement insaturé hydrophiles non chargées ou non-ionisables, on peut citer
- les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate ...
 - les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α,ω -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -bénényle), le SIPOMER SEM-25 d RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle) ...
 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisé, peut être hydrolysé pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique

- les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA).

5 A titre d'exemples de monomères α - β monoéthyléniquement insaturé non-ioniques hydrophobes, on peut mentionner :

- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, vinyltoluène...
- les alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle ...
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les
- 10 acétates, propionates, versates de vinyle ou d'allyle
- les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile ...

Comme exemples de monomère α - β monoéthyléniquement insaturé hydrophile anionique (dont le premier pKa est inférieur à 3), on peut mentionner

- 15 • des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoethyle , l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- 20 • des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles

25 A titre d'exemples de polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés constituants de l'agent vecteur (V), on peut mentionner :

- les acides polyacryliques ou polyméthacryliques, polyacrylates ou polyméthacrylates de métaux alcalins, de préférence de masse molaire en poids de 100 000 à 1 000 000 g/mol
- 30 • les copolymères acide acrylique/DADMAC, de rapport molaire de 50/50 à 30/70, de préférence de masse molaire en poids de 70 000 à 350 000 g/mol
- les copolymères acide acrylique/MAPTAC, de rapport molaire de 60/40 à 30/70, de préférence de masse molaire en poids de 90 000 à 300 000 g/mol
- 35 • les terpolymères acide acrylique/MAPTAC/méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle est linéaire en C₄-C₁₈, terpolymères comprenant de 0,005 à 10% en masse de méthacrylate d'alkyl av c un rapport molaire acide

Lorsqu'il s'agit de polysaccharides substitués ou modifiés, leur squelette natif est formé d'unités monosaccharides non-ioniques et/ou d'unités monosaccharides neutres dans le milieu (MAV) et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage (MR) semblables ou différentes, lesdites unités

5 monosaccharides étant substituées ou modifiées :

- par un ou des groupe(s) porteur(s) d'au moins une charge neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique dans le milieu (MR)
- et éventuellement par un ou des groupe(s) porteur(s) d'au moins une charge cationique ou potentiellement cationique dans le milieu (MAV),

10 le degré de substitution ou de modification des unités monosaccharides par l'ensemble des groupes porteurs de charges potentiellement anioniques et d'éventuels groupes porteurs de charges cationiques, étant tel que ledit polysaccharide substitué ou modifié est soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique et présente dans le milieu (MAV) une charge

15 globale nulle ou cationique.

Lesdits polysaccharides substitués ou modifiés peuvent en outre contenir au moins un groupe substituant ou modifiant non-ionique.

Parmi les squelettes natifs pouvant être mis en œuvre, on peut mentionner les polysaccharides linéaires ou ramifiés.

20 Plus particulièrement, ledit polysaccharide est un polysaccharide ramifié substitué ou modifié, dont le squelette natif est formé

- d'une chaîne principale comprenant des unités anhydrohexoses semblables ou différentes
- et de ramifications comprenant au moins une unité anhydropentose et/ou

25 anhydrohexose neutre dans le milieu (MAV) et éventuellement potentiellement anionique dans le milieu de rinçage (MR),

les unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses dudit polysaccharide étant substituées ou modifiées par un ou des groupes porteur(s) d'au moins une charge neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique dans le milieu

30 (MR) et éventuellement d'au moins une charge cationique ou potentiellement cationique dans le milieu (MAV),

le degré de substitution ou de modification D_{Si} des unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses par l'ensemble desdits groupes porteurs de charges ioniques ou potentiellement ioniques allant de 0,01 à moins de 3, de préférence de 0,01 à

35 2,5 ,

avec un rapport du nombre de charges potentiellement anioniques dans le milieu (MR) au nombre de charges cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu (MAV) allant de 100/0 à 30/70, de préférence de 100/0 à 50/50.

Lorsqu'il s'agit d'un polysaccharide amphotère, le rapport du nombre de charges potentiellement anioniques dans le milieu (MR) au nombre de charges cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu (MAV) va de 99,5/0,5 à 30/70, de préférence de 99,5/0,5 à 50/50.

- 5 Ledit polysaccharide ramifié substitué ou modifié peut en outre contenir au moins un groupe substituant ou modifiant non-ionique.

La masse molaire en poids desdits polysaccharides substitués ou modifiés peut aller de 2000 à 5 000 000, de préférence de 10 000 à 5 000 000 g/mol.

- 10 La masse molaire en poids Mw desdits polysaccharides peut être mesurée par chromatographie par exclusion de taille.

Lorsqu'il s'agit d'un polysaccharide portant des groupes substituants potentiellement anioniques dans le milieu (MR), la mesure est effectuée dans l'eau à pH 9-10 contenant 0,1 M de LiCl et 2/10000 de nitrate de sodium.

- 15 Lorsqu'il s'agit d'un polysaccharide amphotère, c'est-à-dire portant des groupes substituants potentiellement anioniques dans le milieu (MR) et des groupes cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu (MAV), la mesure est effectuée dans une solution aqueuse à 0.1 M en acide formique contenant 0.05 M de nitrate de sodium et 10 ppm de chlorure de
- 20 Polyallyldiméthylamine de haute masse molaire (PDADMA) dans le cas des polysaccharides dont le DSI en fonction ionique ou potentiellement ionique est inférieur à 0.5. Pour ceux dont le DSI est supérieur à 0.5, on utilise une solution aqueuse à 0.025 M en acide chlorhydrique.

- 25 La masse molaire en poids Mw est établie de manière connue directement par l'intermédiaire des valeurs de diffusion de la lumière.

Le degré de substitution ou de modification DSI correspond au nombre moyen de fonctions hydroxyles des unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses substituées ou modifiées par ledit ou lesdits groupes ioniques ou potentiellement ioniques, par unité anhydrohexose et/ou anhydropentose.

- 30 Lesdits groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont liés aux atomes de carbone du squelette sucre soit directement soit par l'intermédiaire de liaisons -O-.

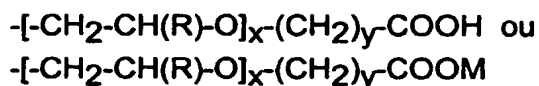
- 35 Dans le cas des polysaccharides amphotères, les charges potentiellement anioniques peuvent être apportées par des groupes substituants ou modifiants différents de ceux porteurs de charges cationiques ou potentiellement cationiques ; ledit polymère est alors un polysaccharide ampholyte.

Lorsqu'un même groupe substituant ou modifiant est porteur à la fois d'une charge potentiellement anionique et d'une charge cationique ou potentiellement cationique ; ledit polysaccharide est alors de type bétaine.

- Ledit polysaccharide substitué ou modifié peut en outre présenter au moins un groupe substituant ou modifiant non-ionique. Lesdits groupes non-ioniques sont liés aux atomes de carbone du squelette sucre soit directement soit par l'intermédiaire de liaisons -O-. La présence de tels groupes est exprimée en nombre de moles de substitution MS, c'est-à-dire en nombre moyen de moles de précurseur dudit substituant non-ionique ayant réagi par unité anhydrohexose et/ou anhydropentose.
- Si ledit précurseur n'est pas apte à former de nouveaux groupes hydroxyles réactifs (précurseur d'alkylation par exemple), le degré de substitution ou de modification par l'ensemble des groupes ioniques ou ionisables et non-ioniques est inférieur à 3 par définition.
- Si ledit précurseur est susceptible de former de nouveaux groupes hydroxyles réactifs (précurseur d'hydroxyalkylation par exemple), le nombre de moles de substitution MS n'est théoriquement pas limité ; il peut par exemple aller jusqu'à 6, de préférence jusqu'à 2.

- Parmi les groupes potentiellement anioniques dans le milieu (MR), on peut mentionner ceux contenant une ou plusieurs fonctions carboxylates (carboxyliques).

On peut mentionner en particulier ceux de formule



- où

R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone

x est un nombre entier allant de 0 à 5

y est un nombre entier allant de 0 à 5

- M représente un métal alcalin

On peut citer tout particulièrement les groupements carboxy $\text{-COO}^-\text{Na}^+$ lié directement à un atome de carbone du squelette sucre, carboxy méthyle (sel de sodium) $\text{-CH}_2\text{-COO}^-\text{Na}^+$ lié à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison -O-.

- Parmi les groupes cationiques ou potentiellement cationiques on peut mentionner ceux contenant une ou plusieurs fonctions amino, ammonium, phosphonium, pyridinium ...

$$-\text{CH}_2-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$$

-CH₂-CONH-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂

-CH₂-CONH-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₃ Cl⁻

-CH₂-CONH-(CH₂)₃-N⁺(CH₃)₃ Cl⁻

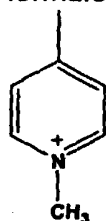
-(CH₂)₂-N(CH₃)₂

5 -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂

-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₃ Cl⁻

2-hydroxypropyltriméthyl ammonium chlorure -CH₂-CH(OH)-CH₂-N⁺(CH₃)₃ Cl⁻

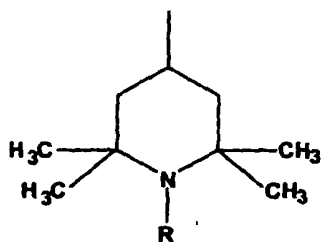
- les groupements pyridinium-yle tels que N-méthyl pyridinium-yle, de formule



10

avec un contre-ion chlorure

- les groupements amino encombrés tels ceux dérivés d'amines HALS, de formule générale :



où R représente CH₃ ou H.

Parmi les groupements bétaines, on peut citer tout particulièrement la fonction de formule :

15

-(CH₂)₂-N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₂-COO⁻ fonction éthyl-diméthylammonium bétaine

Parmi les groupements non-ioniques on peut mentionner ceux de formule :

• -[CH₂-CH(R)-O]_x-R¹ où

20

R est un atome d'hydrogène ou radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone

x est un nombre entier allant de 0 à 5

R¹ représente

. un atome d'hydrogène

25

. un radical alkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome oxygène et/ou azote, cycloalkyle, aryle, arylalkyle, contenant de 6 à 12 atomes de carbone

- . un radical $-(CH_2)_y-COOR^2$
- . un radical $-(CH_2)_y-CN$
- . un radical $-(CH_2)_y-CONHR^2$

R^2 représentant un radical alkyle, aryle ou arylalkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone,

5 et y est un nombre entier allant de 0 à 5

- $-CO-NH-R^1$

R^1 ayant la définition donnée ci-dessus,

lié à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison -O-

10 On peut citer tout particulièrement les groupements

. méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, octyle, dodécyle, octadécyle, phényle, benzyle, liés à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison éther, ester, amide ou uréthane,

15 . cyanoéthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, hydroxybutyle, liés à un atome de carbone du squelette sucre par l'intermédiaire d'une liaison -O-.

Les unités hexoses (semblables ou différentes) de la chaîne principale du squelette natif peuvent être des unités D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose ...

20 Les unités pentoses et/ou hexoses (semblables ou différentes) non-ioniques ou neutres dans le milieu (MAV) et potentiellement anioniques dans le milieu (MR) des ramifications du squelette natif peuvent être des unités D-xylose ..., L- ou D-arabinose, D-glucose, D-ou L-galactose, D-mannose, D- ou L-fucose, L-rhamnose, acide D-glucuronique, acide D-galacturonique, acide D-mannuronique.

25 A titre d'exemples de squelette natif, on peut mentionner les galactomannanes, les galactoglucomannanes, les xyloglucanes, les gommes xanthanes, les scleroglucanes, les succinoglycane, les rhamns, les gommes welan ...

D'une manière préférentielle, le squelette natif est un galactomannane.

30 Les galactomannanes sont des macromolécules comportant une chaîne principale d'unités D-mannopyranose liées en position $\beta(1-4)$ substituée par des unités D-galactopyranose en position $\alpha(1-6)$. Parmi ceux-ci, on peut mentionner les gommes de guar, de caroube, de tara.

D'une manière toute préférentielle, le squelette natif est une gomme de guar.

35 Les gommes de guar présentent un rapport mannose/galactose de 2.

Les polysaccharides substitués ou modifiés utilisés selon l'invention peuvent être obtenus par fonctionnalisation du squelette natif à l'aide des

précurseurs des groupes ioniques ou potentiellement ioniques et éventuellement non-ioniques.

Ces opérations de fonctionnalisation peuvent être réalisées de manière connue par oxydation, substitution, condensation, addition.

5 A titre d'exemples de polysaccharides substitués ou modifiés pouvant être utilisés selon l'invention, on peut mentionner

- les carboxyméthyle galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle guar,
- les carboxyméthyle hydroxypropyle galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle hydroxypropyle guar,
- les carboxyméthyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium guar,
- les carboxyméthyle hydroxypropyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle hydroxypropyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium guar.

15 Lorsque l'agent vecteur (V) est un polysaccharide, il est préférable que la dispersion de la matière active (A) dans le milieu (MAV) comprenant l'agent vecteur (V) présente un pH allant de 3 à 5 et notamment de 4,5 à 5 lorsque ledit polysaccharide est un guar substitué ou modifié.

Pour une bonne réalisation de l'invention, la quantité d'agent vecteur (V) présente dans la formulation selon l'invention, va de 0,001 à 5 parties en poids, de préférence de 0,01 à 4 parties, tout particulièrement de 0,05 à 2 parties en poids pour 100 parties en poids de matière active (A).

La formulation (F) selon l'invention, peut se présenter

- sous forme d'une dispersion stable (liquide, crème, pâte, gel ...)
- ou sous forme solide (poudre, granulés, bloc, tablette ...)

La formulation (F), sous forme d'une dispersion stable, peut être obtenue par

- 1) préparation d'une dispersion aqueuse (émulsion, microémulsion, suspension) du matériau constituant de la matière active (A) à l'aide d'un agent tensioactif (TAC) comme agent stabilisant ;
- 2) dilution éventuelle par de l'eau ou un mélange eau/alcool (en fonction du taux désiré de matière active A dans la formulation F) et ajustement du pH à une valeur de 2,5-5 à l'aide d'un acide (acide chlorhydrique, citrique, phosphorique, benzoïque ...)
- 3) addition de l'agent vecteur (V) à la dispersion obtenue ;

- 4) éventuellement addition d'une quantité supplémentaire d'agent tensioactif (TAC) avant ou après addition dudit agent vecteur, et
 - 5) si nécessaire réajustement du pH à une valeur de de 2,5-5 à l'aide d'un acide.
- 5 Pour une bonne réalisation de l'invention, la formulation aqueuse ou hydroalcoolique (F) comprend pour 100 parties de son poids :
- de 0,01 à 40, de préférence de 0,05 à 30 parties en poids sec de matière active (A)
 - de 0,01 à 50, de préférence de 0,01 à 35 parties en poids sec de tensioactif cationique (TAC)
 - de 0,001 à 4, de préférence de 0,01 à 1 parties en poids sec de polymère vecteur (V).
- 10 Ladite dispersion peut présenter un extrait sec de 0,021 à 90%, de préférence de 0,07 à 51 % en poids.
- 15 La formulation (F), sous forme d'un solide, peut être obtenue par
- 1) préparation d'une dispersion aqueuse de polymère constituant de la matière active (A) à l'aide d'un agent tensioactif (TAC) comme agent stabilisant ;
 - 2) ajustement du pH à une valeur de 2,5-5 à l'aide d'un acide (acide chlorhydrique, citrique, phosphorique, benzoïque ...);
 - 3) addition de l'agent vecteur (V) à la dispersion obtenue ;
 - 4) éventuellement addition d'une quantité supplémentaire d'agent tensioactif (TAC) avant ou après addition dudit agent vecteur, et
 - 5) si nécessaire réajustement du pH à une valeur de de 2,5-5 à l'aide d'un
- 20 acide ;
- 25 • évaporation/séchage.
- L'étape d'évaporation/séchage : peut être réalisée selon tout moyen connu de l'homme de métier, notamment par lyophilisation (c'est-dire congélation, puis sublimation) ou de préférence par séchage par atomisation.
- 30 Le séchage par atomisation peut être effectué dans tout appareil connu, comme une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant d'air chaud. Les conditions de mise en œuvre sont fonction du type d'atomiseur utilisés ; ces conditions sont généralement telles que la température de l'ensemble du produit au cours du séchage, soit d'au
- 35 moins 30°C et ne dépasse pas 150°C.
- L'étape d'évaporation/séchage peut être facilitée par la présence, au sein de la dispersion soumise à ladite étape, d'un agent protecteur, notamment par la présence d'au moins un ose, oside ou polyholoside hydrosoluble ou

hydrodispersable, un ose de préférence. La quantité d'agent protecteur peut représenter de l'ordre de 10 à 50 parties en poids pour 100 parties en poids de matière active (A).

5 Parmi les oses on peut mentionner les aldoses tels que le glucose, le mannose, le galactose, le ribose et les cétooses tels que le fructose.

Les granulés obtenus peuvent être broyés pour obtenir une poudre ou compactés d'une manière connue pour obtenir des tablettes par exemple.

La formulation (F) peut en outre comprendre d'autres constituants usuels des formulations de rinçage cationiques.

10 Elle peut comprendre notamment au moins un agent adoucissant cationique et/ou non-ionique, comme les composés acycliques ammonium quaternaires, les polyamines alkoxylées, les sels diamido ammonium quaternaires, les esters ammonium quaternaires, les sels quaternaires imidazolium, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les amines alcoxylées, les amines cycliques,
15 les dérivés non-ioniques de sucres, ... mentionnés notamment dans WO 00/68352. Des exemples de certains de ces adoucissants cationiques ont déjà été mentionnés plus haut à titre d'agent tensioactif (TAC).

20 Les agents adoucissants peuvent être présents à raison de 0,5 à 90%, de préférence de 0,5 à 40%, en fonction de la concentration de ladite formulation (F).

Peuvent également être présents :

- des azurants optiques (0,1 à 0,2%);
- des agents anti-transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone, polyvinylloxazolidone, polyméthacrylamide... 0,03 à 25%, de préférence 0,1 à 25%)
- des sels minéraux monovalents hydrosolubles, comme les chlorures, nitrates ou sulfates de sodium, potassium ou ammonium (notamment lorsque l'agent vecteur (V) est un polysaccharide), à raison, par exemple, de 0,01 à 2 moles par litre
- 30 - des colorants,
- des parfums,
- des limiteurs de mousse
- des enzymes
- des agents de blanchiment

35 La formulation (F) de l'invention peut être mise en œuvre pour réaliser une opération de rinçage faisant suite à une opération de lavage à la main ou en machine à laver d'articles en fibres textiles. Ledits articles peuvent être en fibres naturelles et/ou artificielles ou et/synthétiques.

Un quatrième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une formulation (F), destinée à être mise en œuvre lors d'une opération de rinçage (R) d'articles en fibres textiles (S) à l'aide d'un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MR), formulation (F) comprenant au moins une matière active (A) en au moins un matériau organique ou organosilicique, liquide ou solide, sous forme particulière, et se présentant :

- sous forme d'une dispersion stable, de pH de 2 à 5, de ladite matière active (A), dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) ou
 - sous forme solide obtenue par séchage de ladite dispersion,
- 5 la nature de la matière active (A) et du milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) étant telle que la matière active (A)
- est insoluble dans le milieu (MAV)
 - présente dans le milieu (MAV) une charge globale cationique ou nulle,
- 10 • est stabilisée dans le milieu (MAV) à l'aide d'un agent tensioactif cationique (TAC), ledit agent tensioactif cationique (TAC) pouvant être en tout ou partie remplacé par un agent tensioactif non-ionique lorsque le matériau constituant de la matière active (A) est intrinsèquement cationique ou intrinsèquement
- 15 potentiellement cationique dans le milieu (MAV)
- reste insoluble dans le milieu de rinçage (MR) ;
- d'au moins un polymère organique
- ♦ soluble ou dispersable dans le milieu (MAV) et dans le milieu de rinçage (MR)
- 20 ♦ présentant dans le milieu (MAV) une charge ionique globale nulle ou cationique
- ♦ et capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage (MR) des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active (A) dans le milieu de rinçage (MR) ;
- 25 comme agent vecteur (V) susceptible d'amener ladite matière active (A) vers la surface desdits articles en fibres textiles (S) lors de l'opération de rinçage (R).
- La nature et les quantités relatives des différents constituants, leurs conditions d'utilisation, ainsi que les conditions opératoires à mettre en œuvre ont déjà été développées ci-dessus.
- 30 Un cinquième objet de l'invention consiste en un procédé pour améliorer le dépôt d'une matière active (A) en au moins un matériau organique ou organosilicique, liquide ou solide, sous forme particulaire, sur la surface d'articles en fibres textiles (S), au cours d'une opération de rinçage desdits articles à l'aide d'un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MR) obtenu à partir
- 35 d'une formulation (F) comprenant ladite matière active (A), formulation (F) se présentant :

- sous forme d'une dispersion stable, de pH de 2 à 5, de ladite matière active (A), dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) ou
 - sous forme solide obtenue par séchage de ladite dispersion,
- 5 la nature de la matière active (A) et du milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) étant telle que la matière active (A)
- est insoluble dans le milieu (MAV)
 - présente dans le milieu (MAV) une charge globale cationique ou nulle,
- 10 • est stabilisée dans le milieu (MAV) à l'aide d'un agent tensioactif cationique (TAC), ledit agent tensioactif cationique (TAC) pouvant être en tout ou partie remplacé par un agent tensioactif non-ionique lorsque le matériau constituant de la matière active (A) est intrinsèquement cationique ou intrinsèquement
- 15 potentiellement cationique dans le milieu (MAV)
- reste insoluble dans le milieu de rinçage (MR) ;
- par addition à ladite formulation (F) d'un agent vecteur (V) en au moins un polymère organique
- ♦ soluble ou dispersable dans le milieu (MAV) et dans le milieu de rinçage (MR)
 - ♦ présentant dans le milieu (MAV) une charge ionique globale nulle ou cationique
 - ♦ et capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage (MR) des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser
- 25 la matière active (A) dans le milieu de rinçage (MR).
- La nature et les quantités relatives des différents constituants, leurs conditions d'utilisation, ainsi que les conditions opératoires à mettre en œuvre ont déjà été développées ci-dessus.

30 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Exemple 1 : effet anti-froissage et d'aide au repassage

30% d'une huile de tourmesol de type Lubrirob® TOD18.80 (de Rhodia/Novance) est émulsionnée dans l'eau au microfluidiseur (4 bars, 3 cycles) à chaud (50°C) en présence de 3% en poids de tensioactifs cationiques (type bromure de cetyltriméthylammonium).

On obtient une émulsion (E) présentant un extrait sec de 30% en poids de matière active, émulsion dont la taille, mesurée par diffraction laser (granulomètre Horiba) est de 250 nm. Cette taille est une taille moyenne en masse de la distribution de taille de l'émulsion.

Cette émulsion (E) est mise en œuvre pour réaliser différentes formulations.

Formulation I1.

Le pH de l'émulsion (E) est ajusté à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 1N. La dispersion obtenue est laiteuse.

On verse sous agitation mécanique 20ml de la dispersion dans 1ml d'eau dont le pH a été ajusté à 4. On obtient un mélange à pH = 4 dont l'aspect n'est pas significativement différent de celui de la dispersion originale. Ce mélange est stable pendant plusieurs jours, il ne forme aucun précipité et n'évolue pas en turbidité avec le temps.

Formulation II1.

Le pH de l'émulsion (E) est ajusté à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 1N. La dispersion obtenue est laiteuse.

On prépare par ailleurs une solution aqueuse à 2,2% en poids d'un copolymère (agent vecteur V) 1:1 molaire d'acide acrylique et de DADMAC (de masse molaire de 100 000 g/mol), solution dont on a ajusté le pH à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% en poids.

On verse 20ml de la dispersion de matière active (A) dans 1ml de la solution de copolymère agent vecteur (V) sous agitation mécanique. On obtient un mélange à pH = 4 dont l'aspect n'est pas significativement différent de celui de la dispersion originale. Ce mélange est stable pendant plusieurs jours, il ne forme aucun précipité et n'évolue pas en turbidité avec le temps.

Formulations diluées I1(a) et II1(a) obtenues par dilution des formulations I1 et II1 dans de l'eau à pH = 4

Dans une cuve de granulomètre Horiba, on introduit de l'eau dont le pH a été ajusté à 4 (environ 100ml).

On y ajoute sous agitation mécanique 0,1ml de la formulation I1 et l'on suit l'évolution de la taille de l'émulsion dans le temps.

On répète la même opération avec 0,1ml de la formulation II1.
Les résultats sont donnés au tableau 1.

Tableau 1:

Temps (min)	Taille de l'émulsion en nm Formulation I1(a)	Taille de l'émulsion en nm Formulation II1(a)
1	525	525
5	525	525
10	525	525

- 5 Cette taille n'évolue pas avec le temps.

Formulations diluées I1(b) et II1(b) obtenues par dilution des formulations I1 et II1 dans de l'eau à pH = 7.2

Dans la cuve du granulomètre, on introduit de l'eau à son pH naturel de 7,2 (environ 100ml).

- 10 On y ajoute sous agitation mécanique 0,1ml de la formulation I1 et l'on suit l'évolution de la taille de l'émulsion dans le temps.
On répète la même opération avec 0,1ml de la formulation II1.
Les résultats sont donnés au tableau 2.

15 Tableau 2:

Temps (min)	Taille de l'émulsion en nm Formulation I1(b)	Taille de l'émulsion en nm Formulation II1(b)
1	525	750
5	525	1230
10	525	1800

Influence du rapport pondéral (V)/(A) : quantité d'agent vecteur (V) / quantité de matière active (A)

- 20 Le pH de l'émulsion (E) à 30% en poids de matière active, est ajusté à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 1N. La dispersion obtenue est laiteuse.
On prépare par ailleurs une solution aqueuse à 11% en poids d'un copolymère (agent vecteur V) 1:1 molaire d'acide acrylique et de DADMAC (de masse molaire de 100 000 g/mol), solution dont on a ajusté le pH à 4,0 avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% en poids.

Le premier lot est rincé pendant 5 minutes avec 15 litres d'eau de ville à 23°C additionnée des 50ml de formulation FR, puis essoré dans les mêmes conditions que l'échantillon mis en réserve.

Le deuxième lot est rincé pendant 5 minutes avec 15 litres d'eau de ville à 23°C additionnée des 60ml de formulation FRI1, puis essoré dans les mêmes conditions que l'échantillon mis en réserve.

Le troisième lot est rincé pendant 5 minutes avec 15 litres d'eau de ville à 23°C additionnée des 60ml de formulation FRII1, puis essoré dans les mêmes conditions que l'échantillon mis en réserve.

10 Lors du cycle de rinçage, le pH du milieu atteint 7.

Après essorage, les articles sont mis à sécher sur une étente.

Après séchage, on réalise une photographie numérique en couleur d'une aire des échantillons secs, qui est ensuite transformée en 256 niveaux de gris (échelle de gris de 0 à 255).

15 On compte le nombre de pixels correspondant à chaque niveau de gris.

Pour chaque histogramme obtenu, on mesure l'écart type σ de la distribution du niveau de gris.

Si le froissage est important, la distribution du niveau de gris est large.

20 σ_1 correspond à l'écart type correspondant à l'échantillon mis en réserve (rinçage sans formulation de rinçage).

σ_2 correspond à l'écart type obtenu avec la formulation de rinçage considérée.

σ_3 correspond à l'écart type obtenu sur des échantillons de départ plats n'ayant pas subi d'opération de lavage, rinçage ou essorage.

25 La valeur de performance WR ("Wrinkle Recovery") est donnée par l'équation suivante

$$WR (\%) = [(\sigma_1 - \sigma_2) / \sigma_1] f \times 100$$

f étant un facteur de normalisation, égal à $1 / [(\sigma_1 - \sigma_3) / \sigma_1]$

Une valeur de :

- 0% correspond à bénéfice nul

30 - 100% correspond à une surface plate

Les résultats du test de froissage sont les suivants :

Formulation rinçante	FR	FRI1(a)	FRII1(a)
WR	30%	38%	52%

Les résultats ci-dessus montrent que l'ajout de l'agent vecteur (V) améliore le dépôt de la matière active (A) sur le tissu, ce qui se traduit par une amélioration de l'effet antifroissant de la matière active (A).

5

Exemple 2 : effet anti-salissure (« soil release »)

10

Formulation I2

On utilise une émulsion comprenant 30% en poids de silicone à fonctions pipéridinyles encombrées (Rhodorsil® 21645 de Rhodia) et 3% de tensioactif non ionique de type alcool gras ethoxylé (Symperonic A7).

15

On verse sous agitation mécanique 20ml de la dispersion dans 1ml d'eau dont le pH a été ajusté à 4,5.

0,1g de chlorure de sodium est ajouté (pour une meilleure comparaison avec la formule II2 qui suit).

20

Formulation II2.

On utilise une émulsion comprenant 30% en poids de silicone à fonctions pipéridinyles encombrées (Rhodorsil® 21645 de Rhodia) et 3% de tensioactif non ionique de type alcool gras ethoxylé (Symperonic A7).

25

On prépare par ailleurs une solution à 1% en poids de gomme xanthane (Rhodopol® T de Rhodia) de masse molaire en poids de 4 000 000 g/mol, dans de l'eau de pH 4,5.

On verse sous agitation mécanique 20ml de la dispersion dans 1ml de la solution de gomme xanthane. La dispersion finale a un pH de 4,5.

30

0,1g de chlorure de sodium est ajouté pour stabiliser la dispersion dans le temps.

Test

35

Le test est réalisé dans un appareil de laboratoire Tergotomètre, bien connu des formulateurs de compositions détergentes. L'appareil simule les effets mécaniques et thermiques des machines à laver de type américain à pulsateur ; grâce à la présence de 3 pots de lavage, il permet de réaliser des séries d'essais simultanés avec une économie de temps appréciable.

La composition de la lessive mise en œuvre est la suivante :

Composition de la lessive	parties en poids
Zéolithe 4A	25
Carbonate léger	15
Disilicate R2A	5
Copolymère acrylique/maleique SOKALAN CP5 (BASF)	5
Sulfate de Na	9,5
Carboxyméthylcellulose	1
Perborate monohydraté	15
Tetraacétyléthylènediamine	5
Dodécylbenzènesulfonate linéaire	6
SYNPERONIC A3 (alcool gras en C12-C15 éthoxylé à 3 OE)	3
SYNPERONIC A9 (alcool gras en C12-C15 éthoxylé à 9 OE)	9
Enzyme Esperase 4,0 T	0,5
Parfums	1

Les trois formulations de rinçage suivantes sont testées :

5 * 7ml d'une formulation adoucissante FR du commerce ne contenant que des agents tensioactifs cationiques (15% de matière sèche).

* une formulation adoucissante FRI2 obtenue par addition, à 7ml de la formulation FR, de 0,3ml de formulation I2 ci-dessus,

* une formulation adoucissante FRII2 obtenue par addition, à 7ml de la formulation FR, de 0,3ml de formulation II2 ci-dessus.

10

(a) Prélavage / rinçage / séchage :

6 éprouvettes de dimension 10 x10 cm, en coton tissé plat, sont prélavées dans un TERGOTOMETRE pendant 20 minutes à 23°C, avec la formule lessivienne ci-dessus ; l'eau utilisée présente une dureté de 30°HT (eau minérale Contrexéville® diluée) ; la quantité de lessive mise en oeuvre est de 5g pour 1 litre d'eau ; le nombre d'éprouvettes par pot est de 6.

15

Les carrés de tissus sont ensuite rincés 3 fois pendant 5 minutes (chaque fois), dont deux fois à l'eau froide et la troisième fois à l'eau froide additivée soit des 7ml de formule de rinçage FR commerciale soit des 7,3ml des formules de rinçage FRI2 ou FRII2.

20

Les carrés de tissus sont ensuite essorés, puis séchés sur des étendoirs à linge.

(b) Tachage :

On dépose 4 gouttes d'huile moteur de vidange (« dirty motor oil » DMO) sur les éprouvettes ainsi prélavées.

REVENDICATIONS

- 1) Formulation (F), destinée à être mise en œuvre lors d'une opération de rinçage (R) d'articles en fibres textiles (S) à l'aide d'un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MR), ladite formulation (F)
- 5 - comprenant au moins une matière active (A) en au moins un matériau organique ou organosilicique, liquide ou solide, sous forme particulaire et un agent vecteur (V) en au moins un polymère organique, susceptible d'amener ladite matière active (A) vers la surface desdits articles en fibres textiles (S)
- 10 lors de l'opération de rinçage (R),
- se présentant :
- . sous forme d'une dispersion stable, de pH de 2 à 5, de ladite matière active (A), dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) comprenant ledit agent vecteur (V), ou
- 15 . sous forme solide obtenue par séchage de ladite dispersion,
- la nature de la matière active (A), du milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) et de l'agent vecteur (V) étant telle que
- * la matière active (A)
- est insoluble dans le milieu (MAV),
 - 20 • présente dans le milieu (MAV) une charge globale cationique ou nulle,
 - est stabilisée dans le milieu (MAV) à l'aide d'un agent tensioactif cationique (TAC), ledit agent tensioactif cationique (TAC) pouvant être en tout ou partie remplacé par un agent tensioactif non-ionique lorsque le matériau constituant de la matière active
 - 25 (A) est intrinsèquement cationique ou intrinsèquement potentiellement cationique dans le milieu (MAV)
 - reste insoluble dans le milieu de rinçage (MR) ;
- * l'agent vecteur (V)
- 30 • est soluble ou dispersable dans le milieu (MAV) et dans le milieu de rinçage (MR)
 - présente dans le milieu (MAV) une charge ionique globale nulle ou cationique
 - est capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans
 - 35 le milieu de rinçage (MR) des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active (A) dans le milieu de rinçage (MR).

2) Formulation selon la revendication 1), caractérisée en ce que le milieu de rinçage (MR) présente un pH de 5,5 à 8.

3) Formulation selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce que le matériau constituant de la matière active (A) est une huile ou un solide fusible.

4) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que les particules de matière active (A) présentent un diamètre moyen allant de 10nm à 200µm, de préférence de 10nm à 5µm et plus préférentiellement de 10nm à 2000nm.

5) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que la matière active (A) est en un matériau ayant des propriétés lubrifiantes vis-à-vis des articles en fibres textiles.

6) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce que, le matériau constituant de la matière active (A) est un polyorganosiloxane choisi parmi les

- polyorganosiloxanes non-ioniques
- polyorganosiloxanes présentant au moins une fonction cationique ou potentiellement cationique dans le milieu (MAV)
- polyorganosiloxanes amphotères présentant au moins une fonction cationique ou potentiellement cationique dans le milieu (MAV) et au moins une fonction neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage (MR)
- polyorganosiloxanes présentant au moins une fonction neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique dans le milieu de rinçage (MR).

7) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisée en ce que le matériau constituant de la matière active (A) est un α - ω bis(hydroxy) polydiméthylsiloxane, un α - ω bis (triméthyl) polydiméthylsiloxane, un polyméthylphénylsiloxane, un polydiméthylsiloxane cyclique, sous forme d'huile de préférence.

8) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisée en ce que le matériau constituant de la matière active (A) est un polyorganosiloxane aminé.

9) Formulation selon la revendication 8), caractérisée en ce que le polyorganosiloxane aminé est un polyorganosiloxane présentant des groupes pipéridinyles encombrés.

5 10) Formulation selon l'une quelconque des revendications 6) à 9), caractérisée en ce que ledit polyorganosiloxane est linéaire.

11) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce que la matière active (A) est en un matériau choisi parmi

- 10 - les mono-, di- ou triglycérides d'acide carboxyliques en C₁-C₃₀ ou leurs mélanges, comme les huiles végétales
- les sucroesters, les sucroglycérides
- les alcoolesters en C₁-C₃₀ d'acides carboxyliques en C₁-C₃₀ ou dicarboxyliques en C₂-C₃₀,
- 15 - les éthylène ou propylène glycol monoesters ou diesters d'acides carboxyliques en C₁-C₃₀
- les propylèneglycols d'alkyléther en C₄-C₂₀
- les di C₈-C₃₀ alkylethers
- les cires organiques comprenant des chaînes alkyles contenant de 4 à 40
- 20 atomes de carbone.

12) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisée en ce que le rapport masse de polymère constituant de la matière active (A) / masse d'agent tensioactif (TAC) va de 0,01 à 10, de préférence de

25 0,01 à 1.

13) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisée en ce que les charges cationiques, engendrées par les éventuelles unités cationiques ou potentiellement cationiques du matériau

30 constituant de la matière active (A) et par le ou les agents tensioactifs cationiques, à la surface du matériau constituant de la matière active (A) en dispersion dans le milieu (MAV), sont telles que le potentiel zéta dudit polymère ou copolymère en dispersion dans (MAV) soit de 0 à +50 mV, de préférence de +10 à +40 mV.

35

14) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 13), caractérisée en ce que le milieu de dispersion (MAV) de la matière active (A) est de l'eau ou un milieu polaire hydroalcoolique.

15) Formulation selon la revendication 14), caractérisée en ce que le ou les alcools présents dans le milieu polaire hydroalcoolique représentent jusqu'à 70% du volume du milieu (MAV).

5

16) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 15), caractérisée en ce que le polymère constituant de l'agent vecteur (V) est tout polymère soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique de pH compris entre 2 et 8, comprenant au moins une unité neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique (HA) dans le milieu de rinçage (MR).

10

17) Formulation selon la revendication 16), caractérisée en ce que le polymère vecteur (V) comprend en outre au moins une unité cationique ou potentiellement cationique (HC) dans le milieu (MAV) et/ou au moins une unité non-ionique hydrophile ou hydrophobe

15

18) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 17), caractérisée en ce que les quantités relatives des différentes unités du polymère constituant de l'agent vecteur (V) sont telles que, dans le milieu (MAV), la charge globale du polymère ou copolymère soit nulle ou cationique.

20

19) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 18), caractérisée en ce que les quantités relatives de polymère agent vecteur (V), d'agent tensioactif (TAC) et de matériau constituant de la matière active (A), sont telles qu'au cours de l'opération de rinçage, le nombre de charges anioniques développées dans le milieu de rinçage (MR) par le polymère agent vecteur (V) soit suffisant pour déstabiliser la matière active (A) dans le milieu de rinçage (MR), notamment par attraction électrostatique avec les charges de surface de la matière active (A) dans le milieu (MR).

25

30

20) Formulation selon la revendication 19), caractérisée en ce que le nombre de charges anioniques développées dans le milieu de rinçage (MR) par le polymère agent vecteur (V) pour déstabiliser la matière active est d'au moins 1% par rapport au nombre de charges cationiques de surface de la matière active (A) dans le milieu (MR), et d'au plus 200% par rapport au nombre de charges cationiques de surface de la matière active (A) dans le milieu (MR).

35

21) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 20), caractérisée en ce que le polymère constituant de l'agent vecteur (V) est un polymère choisi parmi les polymères dérivés de monomères éthyléniquement insaturés, les polysaccharides natifs potentiellement anioniques, les
 5 polysaccharides substitués ou modifiés potentiellement anioniques ou amphotères, ou leurs mélanges.

22) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 21), caractérisée en ce que le polymère constituant de l'agent vecteur (V) est un
 10 polymère dérivé :

- . d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé, neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique (HA) dans le milieu de rinçage (MR) et
- . éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement
 15 insaturé, cationique ou potentiellement cationique (HC) dans le milieu (MAV) et
- . éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé non-ionique hydrophile ou hydrophobe, hydrophile de préférence

23) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 22), caractérisée en ce que le polymère constituant de l'agent vecteur (V) est un
 20 copolymère, statistique, séquencé ou greffé, dérivé :

- . d'au moins un monomère hydrophile α - β monoéthyléniquement insaturé neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique (HA) dans le milieu de rinçage (MR) et
- 25 . d'au moins un monomère hydrophile α - β monoéthyléniquement insaturé cationique ou potentiellement cationique (HC) dans le milieu (MAV)
- . et éventuellement d'au moins un monomère α - β monoéthyléniquement insaturé non-ionique hydrophile ou hydrophobe, hydrophile de préférence.

30 24) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 23), caractérisée en ce que le polymère constituant de l'agent vecteur (V) dérive d'un ou plusieurs monomères α - β monoéthyléniquement insaturés et présente une masse molaire moyenne supérieure à 5000 g/mol, de préférence de
 35 20000 à 500 000 g/mol.

25) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 24), caractérisée en ce que le polymère constituant de l'agent vecteur (V) est choisi parmi

- les acides polyacryliques ou polyméthacryliques, polyacrylates ou polyméthacrylates de métaux alcalins, présentant de préférence une masse molaire en poids de 100 000 à 1 000 000 g/mol
- 5 • les copolymères acide acrylique/DADMAC, de rapport molaire de 50/50 à 30/70, présentant de préférence une masse molaire en poids de 70 000 à 350 000 g/mol
- les copolymères acide acrylique/MAPTAC, de rapport molaire de 60/40 à 30/70, présentant de préférence une masse molaire en poids de 90 000 à 300 000 g/mol
- 10 • les terpolymères acide acrylique/MAPTAC/méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle est linéaire en C₄-C₁₈, terpolymères comprenant de 0,005 à 10% en masse de méthacrylate d'alkyle avec un rapport molaire acide acrylique/MAPTAC allant de 60/40 à 30/70, et présentant de préférence une masse molaire en poids de 50 000 à 250 000 g/mol
- 15 • les copolymères acide acrylique/diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), de rapport molaire de 60/40 à 30/70, et présentant de préférence une masse molaire en poids de 50 000 à 300 000 g/mol

20 26) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 21), caractérisée en ce que le polymère constituant de l'agent vecteur (V) est un polysaccharide natif potentiellement anionique formé d'unités monosaccharides non-ioniques et d'unités monosaccharides neutres dans le milieu (MAV) et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage (MR) semblables ou différentes.

25

27) Formulation selon la revendication 26), caractérisée en ce que ledit polysaccharide natif potentiellement anionique est un polysaccharide ramifié formé

- 30 • d'une chaîne principale comprenant des unités anhydrohexoses semblables ou différentes
- et de ramifications comprenant au moins une unité anhydropentose et/ou anhydrohexose neutre dans le milieu (MAV) et éventuellement potentiellement anionique dans le milieu de rinçage (MR).

35 28) Formulation selon la revendication 26 ou 27), caractérisée en ce que ledit polysaccharide natif potentiellement anionique est une gomme xanthane, un succinoglycane, un rhamsan, une gomme gellan, welan.

29) Formulation selon l'une quelconque des revendications 26) à 28), caractérisée en ce que ledit polysaccharide natif potentiellement anionique présente une masse molaire en poids de 2000 à 5 000 000, de préférence de 10 000 à 5 000 000, tout particulièrement de 10 000 à 4 000 000 g/mol.

5

30) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 21), caractérisée en ce que le polymère constituant de l'agent vecteur (V) est un polysaccharide substitué ou modifié, dont le squelette natif est formé d'unités monosaccharides non-ioniques et/ou d'unités monosaccharides neutres dans le milieu (MAV) et potentiellement anioniques dans le milieu de rinçage (MR) semblables ou différentes, lesdites unités monosaccharides étant substituées ou modifiées :

10

- par un ou des groupe(s) porteur(s) d'au moins une charge neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique dans le milieu (MR)

15

- et éventuellement par un ou des groupe(s) porteur(s) d'au moins une charge cationique ou potentiellement cationique dans le milieu (MAV),

le degré de substitution ou de modification des unités monosaccharides par l'ensemble des groupes porteurs de charges potentiellement anioniques et d'éventuels groupes porteurs de charges cationiques, étant tel que ledit polysaccharide substitué ou modifié est soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique et présente dans le milieu (MAV) une charge globale nulle ou cationique.

20

31) Formulation selon la revendication 30), caractérisée en ce que ledit polysaccharide substitué ou modifié contient en outre au moins un groupe substituant ou modifiant non-ionique.

25

32) Formulation selon la revendication 30) ou 31), caractérisée en ce que ledit polysaccharide substitué ou modifié est un polysaccharide ramifié substitué ou modifié, dont le squelette natif est formé

30

- d'une chaîne principale comprenant des unités anhydrohexoses semblables ou différentes
- et de ramifications comprenant au moins une unité anhydropentose et/ou anhydrohexose neutre dans le milieu (MAV) et éventuellement potentiellement anionique dans le milieu de rinçage (MR),

35

les unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses dudit polysaccharide étant substituées ou modifiées par un ou des groupes porteur(s) d'au moins une charge neutre dans le milieu (MAV) et potentiellement anionique dans le milieu

(MR) et éventuellement d'au moins une charge cationique ou potentiellement cationique dans le milieu (MAV),

le degré de substitution ou de modification DSi des unités anhydrohexoses et/ou anhydropentoses par l'ensemble desdits groupes porteurs de charges ioniques ou potentiellement ioniques allant de 0,01 à moins de 3, de préférence de 0,01 à 2,5 ,

avec un rapport du nombre de charges potentiellement anioniques dans le milieu (MR) au nombre de charges cationiques ou potentiellement cationiques dans le milieu (MAV) allant de 100/0 à 30/70, de préférence de 100/0 à 50/50.

33) Formulation selon l'une quelconque des revendications 29 à 32), caractérisée en ce que ledit polysaccharide substitué ou modifié présente une masse molaire en poids de 2000 à 5 000 000, de préférence de 10 000 à 5 000 000 g/mol.

34) Formulation selon l'une quelconque des revendications 29 à 33), caractérisée en ce que le squelette natif dudit polysaccharide substitué ou modifié est un galactomannane.

35) Formulation selon l'une quelconque des revendications 29 à 34), caractérisée en ce que le squelette natif dudit polysaccharide substitué ou modifié est choisi parmi

- les carboxyméthyle galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle guar,
- les carboxyméthyle hydroxypropyle galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle hydroxypropyle guar,
- les carboxyméthyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium guar,
- les carboxyméthyle hydroxypropyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium galactomannanes, en particulier les carboxyméthyle hydroxypropyle chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium guar.

36) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 35), caractérisée en ce que la quantité d'agent vecteur (V) présente dans ladite formulation va de 0,001 à 5 parties en poids, de préférence de 0,01 à 4 parties

en poids, tout particulièrement de 0,05 à 2 parties en poids pour 100 parties en poids de matière active (A).

- 37) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 36),
 5 caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une dispersion aqueuse ou hydroalcoolique comprenant pour 100 parties de son poids :
- de 0,01 à 40, de préférence de 0,05 à 30 parties en poids sec de matière active (A)
 - de 0,01 à 50, de préférence de 0,01 à 35 parties en poids sec de
 10 tensioactif (TAC)
 - de 0,001 à 4, de préférence de 0,01 à 1 parties en poids sec de polymère vecteur (V).

- 38) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 37),
 15 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs constituants usuels des formulations cationiques de rinçage choisis parmi les agents adoucissants cationiques, les azurants optiques, les agents anti-transfert de couleur, les sels minéraux monovalents hydrosolubles, les colorants, les parfums, les limiteurs de mousse, les enzymes, les agents de blanchiments.

- 20 39) Procédé pour traiter des articles en fibres textiles, par mise en contact, au cours d'une opération de rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique, desdits articles avec la formulation de rinçage (F) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 38), et récupération desdits
 25 articles rincés.

- 40) Procédé destiné à améliorer les propriétés d'anti-froissage et/ou d'aide au repassage et/ou d'anti-salissure et/ou de résistance à l'abrasion d'articles en fibres textiles, consistant à mettre en contact, au cours d'une
 30 opération de rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique, lesdits articles avec la formulation de rinçage (F) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 38), et à récupérer lesdits articles rincés.

- 41) Utilisation, dans une formulation (F), destinée à être mise en œuvre
 35 lors d'une opération de rinçage (R) d'articles en fibres textiles (S) à l'aide d'un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MR), formulation (F) comprenant au moins une matière active (A) en au moins un matériau organique ou organosilicique, liquide ou solide, sous forme particulaire, et se présentant :

- sous forme d'une dispersion stable, de pH de 2 à 5, de ladite matière active (A), dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) ou
 - sous forme solide obtenue par séchage de ladite dispersion,
- 5 la nature de la matière active (A) et du milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) étant telle que la matière active (A)
- est insoluble dans le milieu (MAV)
 - présente dans le milieu (MAV) une charge globale cationique ou nulle,
- 10 • est stabilisée dans le milieu (MAV) à l'aide d'un agent tensioactif cationique (TAC), ledit agent tensioactif cationique (TAC) pouvant être en tout ou partie remplacé par un agent tensioactif non-ionique lorsque le matériau constituant de la matière active (A) est intrinsèquement cationique ou intrinsèquement
- 15 potentiellement cationique dans le milieu (MAV)
- reste insoluble dans le milieu de rinçage (MR) ;
- d'au moins un polymère organique,
- ♦ soluble ou dispersable dans le milieu (MAV) et dans le milieu de rinçage (MR)
- 20 ♦ présentant dans le milieu (MAV) une charge ionique globale nulle ou cationique
- ♦ et capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage (MR) des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active (A) dans le milieu de rinçage (MR) ;
- 25 comme agent vecteur (V) susceptible d'amener ladite matière active (A) vers la surface desdits articles en fibres textiles (S) lors de l'opération de rinçage (R).

42) Procédé pour améliorer le dépôt d'une matière active (A) en au moins un matériau organique ou organosilicique, liquide ou solide, sous forme

30 particulaire, sur la surface d'articles en fibres textiles (S), au cours d'une opération de rinçage desdits articles à l'aide d'un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MR) obtenu à partir d'une formulation (F) comprenant ladite matière active (A), formulation (F) se présentant :

- sous forme d'une dispersion stable, de pH de 2 à 5, de ladite matière active (A), dans un milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) ou
 - sous forme solide obtenue par séchage d ladite dispersion,
- 35

la nature de la matière active (A) et du milieu aqueux ou hydroalcoolique (MAV) étant telle que la matière active (A)

- est insoluble dans le milieu (MAV)
- présente dans le milieu (MAV) une charge globale cationique ou nulle,
- est stabilisée dans le milieu (MAV) à l'aide d'un agent tensioactif cationique (TAC), ledit agent tensioactif cationique (TAC) pouvant être en tout ou partie remplacé par un agent tensioactif non-ionique lorsque le matériau constituant de la matière active (A) est intrinsèquement cationique ou intrinsèquement potentiellement cationique dans le milieu (MAV)
- reste insoluble dans le milieu de rinçage (MR) ;

par addition à ladite formulation (F) d'un agent vecteur (V) en au moins un polymère organique

- ♦ soluble ou dispersable dans le milieu (MAV) et dans le milieu de rinçage (MR)
- ♦ présentant dans le milieu (MAV) une charge ionique globale nulle ou cationique
- ♦ et capable de développer au pH de l'opération de rinçage dans le milieu de rinçage (MR) des charges anioniques en nombre suffisant pour déstabiliser la matière active (A) dans le milieu de rinçage (MR).

43) Procédés selon l'une quelconque des revendications 40), 41) ou 43), ou utilisation selon la revendication 42), caractérisé(e)(s) en ce que la quantité de formulation mise en œuvre, exprimée en matière sèche, est de 0,001 à 5g/l, de préférence de 0,05 à 2g/l dans le bain de rinçage.

ABREGE DU CONTENU TECHNIQUE DE L'INVENTION

5

FORMULATION POUR LE RINÇAGE DES TEXTILES

Formulation pour le rinçage, en milieu aqueux ou hydroalcoolique, d'articles en fibres textiles, comprenant une matière active en un matériau organique ou organosilicique hydrophobe, liquide ou solide, sous forme particulaire, un agent tensioactif et un agent vecteur en un polymère organique hydrosoluble, agent vecteur susceptible d'amener ladite matière active vers la surface desdits articles en fibres textiles lors de l'opération de rinçage.

15



United States Patent & Trademark Office
Office of Initial Patent Examination

Application papers not suitable for publication

SN 6040964

Mail Date 09-09-02

☒ Non-English Specification

☐ Specification contains drawing(s) on page(s) _____ or table(s) _____

☐ Landscape orientation of text ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract

☐ Handwritten ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract

☐ More than one column ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract

☐ Improper line spacing ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract

☐ Claims not on separate page(s)

☐ Abstract not on separate page(s)

☐ Improper paper size -- Must be either A4 (21 cm x 29.7 cm) or 8-1/2"x 11"

☐ Specification page(s) _____

☐ Abstract

☐ Drawing page(s) _____

☐ Claim(s)

☐ Improper margins

☐ Specification page(s) _____

☐ Abstract

☐ Drawing page(s) _____

☐ Claim(s)

☐ Not reproducible

Section

Reason

☐ Specification page(s) _____

☐ Paper too thin

☐ Drawing page(s) _____

☐ Glossy pages

☐ Abstract

☐ Non-white background

☐ Claim(s)

☐ Drawing objection(s)

☐ Missing lead lines, drawing(s) _____

☐ Line quality is too light, drawing(s) _____

☐ More than 1 drawing and not numbered correctly

☐ Non-English text, drawing(s) _____

☐ Excessive text, drawing(s) _____

☐ Photographs capable of illustration, drawing(s) _____